

10/516617
Rec'd PCT/PTO 08 DEC 2004

特 許 協 力 条 約

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 FCP-1113	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO3/07084	国際出願日 (日.月.年) 04.06.2003	優先日 (日.月.年) 04.06.2002
国際特許分類(IPC) Int. Cl ⁷ C22C19/03, C22F 1/10, C08J 5/04		
出願人(氏名又は名称) 独立行政法人 産業技術総合研究所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 6 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎II ☐ 優先権III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成IV ☐ 発明の単一性の欠如V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明VI ☐ ある種の引用文献VII ☐ 国際出願の不備VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.12.2003	国際予備審査報告を作成した日 13.08.2004		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JPO) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員)	4K	9154
	鈴木 毅 電話番号 03-3581-1101 内線 3435		

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 4-10 ページ、出願時に提出されたもの
 明細書 第 ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 1, 1/1, 2, 3 ページ、26.07.2004 付の書簡と共に提出されたもの

- ☒ 請求の範囲 第 2, 6-9, 11, 12, 14, 15 項、出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 項、PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 項、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1, 4, 5, 10, 13 項、26.07.2004 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 図面 第 ページ/図、出願時に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 3 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1, 2, 4-15	有 無
	請求の範囲		
進歩性 (IS)	請求の範囲	1, 2, 4-15	有 無
	請求の範囲		
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1, 2, 4-15	有 無
	請求の範囲		

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献

文献1: EP 7 094 82 A1 (Otsuka, Kazuhiro et al.)

1996.05.01

文献2: JP 7-197221 A (古河電気工業株式会社)

1995.08.01

文献3: JP 6-212018 A (古屋 泰文 他)

1994.08.02

文献4: JP 9-176330 A (科学技術振興事業団)

1997.07.08

請求の範囲1, 2, 4-15

請求の範囲1, 2, 4-15に記載された発明は、国際調査報告で引用した上記文献1-4に対して新規性、進歩性を有する。

特に、Ni含有量が49～52原子%のTiNi合金からなる形状記憶合金ワイヤであって、冷間延伸加工されワイヤであり、その直径が60μm以下で、その逆変態開始温度が130℃以上で、その逆変態終了温度が少なくとも250℃あり、2%以上の収縮歪みを有する形状記憶合金ワイヤに関しては、文献1-4に記載も示唆もない。

極細形状記憶合金ワイヤ、それを用いた複合材料とその製造方法

技術分野

本発明は、極細形状記憶合金ワイヤ及びそれを用いた複合材料とその製造方法に関するものである。

背景技術

予歪を与えた形状記憶合金ワイヤを、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）、ガラス繊維強化プラスチック（GFRP）、アルミニウム（Al）などのマトリクス中に埋め込むことにより、振動制御機能を有し、かつ疲労亀裂進展速度を遅延させた製品が得られることが確認されている。これらの製品は、予め低温マルテンサイト相状態で与えた伸びひずみが、除荷のみでは歪が残留し、成形後加熱によりオーステナイト相に逆変態し、元の形状に回復する効果を利用している。

我々は、冷間延伸加工により、直径0.4mmのTiNiワイヤの逆変態温度を、エポキシ樹脂などの母材の硬化温度（約130℃）に上昇させることにより、TiNiワイヤを両端固定しなくても、硬化中においてTiNiワイヤが逆変態を起こすことがなく、かつ収縮することもなく、樹脂中に容易に埋め込むことができる形状記憶合金を提案するとともに、それを用いた複合材料及びその製造方法を提案した（WO02/097149 A1）。

しかし、この技術では、130℃で硬化する複合材料にしか適用できていない。即ち、この技術は、航空、宇宙産業に最も重要な180℃程度で成形する耐熱型CFRPやGFRPに対しては、適用することができない。

発明の開示

本発明は、Ni含有量が49～52原子%のTiNi合金からなる形状記憶合金であって、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があら

われるマルテンサイト相の形状記憶合金からなるワイヤにおいて、180℃程度

の高い成形温度で樹脂に複合化し得るワイヤを提供するとともに、該ワイヤを含む樹脂からなる複合材料及びその製造方法を提供することをその課題とする。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、該形状記憶合金のワイヤを冷間延伸加工して形成した直径が $60\mu\text{m}$ 以下の極細ワイヤは、 180°C 以上の高い成形温度でも樹脂に対して容易に複合化し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す形状記憶合金ワイヤ、複合材料及び複合材料の製造方法が提供される。

(1) Ni 含有量が $49\sim 52$ 原子%の TiNi 合金からなる形状記憶合金であって、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が $60\mu\text{m}$ 以下で、その逆変態開始温度が 130°C 以上で、その逆変態終了温度が少なくとも 250°C であり、 2% 以上の収縮歪を有することを特徴とする形状記憶合金ワイヤ。

(2) 該延伸加工率が、少なくとも 20% である前記 (1) に記載の形状記憶合金ワイヤ。

(3) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記 (1) ～ (2) のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤからなることを特徴とする複合材料。

(4) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記 (1) ～ (2) のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤと、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも 1 種の繊維とからなることを特徴とする複合材料。

(5) 該樹脂が、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる前記 (3) 又は (4) に記載の複合材料。

(6) 該樹脂が、熱硬化性樹脂の予備硬化物からなる前記 (3) 又は (4) に記載の複合材料。

の高い成形温度で樹脂に複合化し得るワイヤを提供するとともに、該ワイヤを含む樹脂からなる複合材料及びその製造方法を提供することをその課題とする。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、該形状記憶合金のワイヤを冷間延伸加工して形成した直径が $60\mu\text{m}$ 以下の極細ワイヤは、 180°C 以上の高い成形温度でも樹脂に対して容易に複合化し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す形状記憶合金ワイヤ、複合材料及び複合材料の製造方法が提供される。

(1) Ni含有量が49～52原子%のTiNi合金からなる形状記憶合金であって、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が $60\mu\text{m}$ 以下で、その逆変態開始温度が 130°C 以上で、その逆変態終了温度が少なくとも 250°C であり、2%以上の収縮歪を有することを特徴とする形状記憶合金ワイヤ。

(2) 該延伸加工率が、少なくとも20%である前記(1)に記載の形状記憶合金ワイヤ。

(3) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記(1)～(2)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤからなることを特徴とする複合材料。

(4) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、前記(1)～(2)のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤと、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも1種の繊維とからなることを特徴とする複合材料。

(5) 該樹脂が、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる前記(3)又は(4)に記載の複合材料。

(6) 該樹脂が、熱硬化性樹脂の予備硬化物からなる前記(3)又は(4)に記載の複合材料。

請求の範囲

1. (補正後) Ni 含有量が 49～52 原子%の TiNi 合金からなる形状記憶合金であって、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれるマルテンサイト相の形状記憶合金からなる、冷間延伸加工されたワイヤであって、その直径が 60 μm 以下で、その逆変態開始温度が 130℃以上で、その逆変態終了温度が少なくとも 250℃であり、2%以上の収縮歪を有することを特徴とする形状記憶合金ワイヤ。
2. 該延伸加工率が、少なくとも 20%である請求の範囲 1 に記載の形状記憶合金ワイヤ。
3. (削除)
4. (補正後) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、請求の範囲 1～2 のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤからなることを特徴とする複合材料。
5. (補正後) 繊維状物質と樹脂とからなる複合材料において、該繊維状物質が、請求の範囲 1～2 のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤと、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれる少なくとも 1 種の繊維とからなることを特徴とする複合材料。
6. 該樹脂が、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる請求の範囲 4 又は 5 に記載の複合材料。
7. 該樹脂が、熱硬化性樹脂の予備硬化物からなる請求の範囲 4 又は 5 に記載の複合材料。
8. 該樹脂が、熱硬化性樹脂の熱硬化物からなる請求の範囲 4 又は 5 に記載の複合材料。
9. 該熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂からなる請求の範囲 4～8 のいずれかに記載の複合材料。
10. (補正後) 請求の範囲 1～2 のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する硬化樹脂からなる複合材料において、該形状記憶合金ワイヤをその逆変態終了温度以上に加熱して収縮力を発生させてなる複合材料。

11. 該形状記憶合金ワイヤとともに、ガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれた少なくとも1種の繊維を含有する請求の範囲10に記載の複合材料。
12. 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電により行い請求の範囲10～11のいずれかに記載の複合材料。
13. (補正後) 請求の範囲1～2のいずれかに記載の形状記憶合金ワイヤを含有する熱硬化性樹脂又はその予備硬化物を、該形状記憶合金ワイヤの逆変態開始温度以上で逆変態終了温度より低い温度で熱硬化させた後、該形状記憶合金ワイヤの少なくとも一部をその逆変態終了温度以上に加熱することを特徴とする複合材料の製造方法。
14. 該熱硬化性樹脂又はその予備硬化物がガラス繊維及び炭素繊維の中から選ばれた少なくとも1種の繊維を含有する請求の範囲13に記載の方法。
15. 該形状記憶合金ワイヤの加熱を、該ワイヤに対する通電により行う請求の範囲13又は14に記載の方法。